# Citation 1

(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-343218

(43)公開日 平成11年(1999)12月14日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

FΙ

A 6 1 K 7/13

A61K 7/13

L

C 0 9 B 23/00

C 0 9 B 23/00

-

#### 審査請求 有 請求項の数29 OL (全 34 頁)

(21)出願番号	特願平11-97574	(71)出願人	391023932
			ロレアル
(22)出顧日	平成11年(1999)4月5日		LOREAL
		<u> </u>	フランス国パリ、リュ ロワイヤル 14
(31)優先権主張番号	9804234	(72)発明者	クリスティーヌ ロンドー
(32)優先日	1998年4月6日		フランス国 78500 サルトルヴィル, リ
(33)優先権主張国	フランス (FR)		ュ ドゥ ヴェルダン, 10-2
		(74)代理人	弁理士 園田 吉隆 (外1名)
		ı	

(54) 【発明の名称】 カチオン性直接染料と直接付着ポリマーを含有するケラチン繊維の染色用組成物

### (57)【要約】

【課題】 均一な染色性と、優れた耐性を有する染色用 組成物及び染色方法を提供する。

【解決手段】 染色に適した媒体中に、少なくとも1つの所定の化学式のカチオン性直接染料を含有してなるケラチン繊維の染色用組成物において、少なくとも1つの特定のカチオン性または両性の直接付着ポリマーを含有せしめ、これをケラチン繊維に塗布する。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 染色に適した媒体中に:

(i) -以下の式(I):

【化1】

$$A - D = D - \bigvee_{R_3}^{R_{13}} - N \bigvee_{R_2}^{R_{1}} \qquad (I)$$

{上式(I)中、

Dは、窒素原子又は-CH基を表し、

 $R_1$  及び $R_2$  は、同一でも異なっていてもよく、水素原子;一又は複数の $C_1$   $-C_4$  アルキル基で置換されてい

てもよく、窒素含有又は酸素化されていてもよい複素環を、ベンゼン環の炭素原子と共に形成するか、もしくは-CN、-OH又は-NH2 基で置換されていてもよい $C_1-C_4$  アルキル基;又は4'-アミノフェニル基を表し、

 $R_3$  及び $R_3$  'は、同一でも異なっていてもよく、水素原子、又は塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素から選択されるハロゲン原子、又はシアノ、 $C_1$   $-C_4$  アルコキシ又はアセチルオキシ基を表し、

10 X-は、好ましくは塩化物、メチルスルファート及びア セタートから選択されるアニオンを表し、

Aは、次の式で示される構造 A 1 ないし A 19: 【化2】

$$R_4$$
 $R_4$ 
 $R_4$ 
 $R_4$ 
 $R_4$ 

[(£3]

$$R_{4}$$
 $R_{4}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{4}$ 
 $R_{5}$ 
 $R_{$ 

【化5】

【化6】

[上式中、R4 はヒドロキシル基で置換されていてもよいC1 - C4 アルキル基を表し、R5 はC1 - C4 アルコキシ基を表す] から選択される基を表し、

Dが-CHを表し、AがA4 又はA13を表し、R3がアルコキシ基以外のものである場合、R1 及びR2は、同時には水素原子ではない7で示される化合物;

#### - 次の式(11):

【化7】

[上式中、 $R_{10}$  は $C_{1}$   $-C_{4}$  アルキル基を表し、 $R_{11}$  及び $R_{12}$  は、同一でも異なっていてもよく、水素原子又は $C_{1}$   $-C_{4}$  アルキル基を表す]から選択される

$$E - D_{1} = D_{2} - (N)_{m} - R_{13}$$

$$X \cdot R_{15}$$

**B4** 

(III)

**(上式(II)中、** 

R6は、水素原子又は $C_1-C_4$ アルキル基を表し、 $R_7$ は、 $C_1-C_4$ アルキル基で置換されていてもよく、窒素含有及び/又は酸素化されていてもよい複素環を、 $R_6$ と共に形成するか、もしくは $4^*$ -アミノフェニル基、アミノ基又は-CN基で置換されていてもよいアルキル基、又は水素原子を表し、

R8及びR9は、同一でも異なっていてもよく、水素原子、臭素、塩素、ヨウ素又はフッ素等のハロゲン原子、 $C_1 - C_4$ アルキル又は $C_1 - C_4$ アルコキシ基又は  $C_1$  N基を表し、

X-は、好ましくは塩化物、メチルスルファート及びアセタートから選択されるアニオンを表し、

Bは、次の式で示される構造 B 1 ないし B 6: 【化 8】

B6

基を表す》で示される化合物; -次の式(III)及び(III'):

【化9】

**B**5

{上式(III)及び(III')中、

R13 は、水素原子、C1-C4アルコキシ基、臭素、 塩素、ヨウ素又はフッ素等のハロゲン原子、又はアミノ 基を表し、

R14 は、一又は複数のC1 - C4 アルキル基で置換されていてもよく、及び/又は酸素化されていてもよい複素環を、ベンゼン環の炭素原子と共に形成するか、もしくはC1 - C4 アルキル基、又は水素原子を表し、

R<sub>15</sub> は、水素原子、もしくは臭素、塩素、ヨウ素又はフッ素等のハロゲン原子を表し、

R16 及びR17 は、同一でも異なっていてもよく、水

E1

素原子又はCェーC4アルキル基を表し、

D1 及びD2 は同一でも異なっていてもよく、窒素原子 又は-C H基を表し、m=0 又は 1 であり、

 $R_{13}$  が置換されていないアミノ基である場合、 $D_{1}$  及 び $D_{2}$  は、同時に、-CH基を表し、またm=0であ

X- は、好ましくは塩化物、メチルスルファート及びア セタートから選択されるアニオンを表し、

Eは、次の式で示される構造 E1ないしE8:

#### 10 【化10】

【化11】

[上式中、R'はC1-C4アルキル基を表す]から選択される基を表し、

m=0 で、D 、が窒素原子を表す場合、E は次の式で示される構造 E 9:

【化12】

[上式中、R'はCıーC₄アルキル基を表す]の基を表すこともできる}で示される化合物;の少なくとも1つのカチオン性直接染料を含有する染色用組成物において、(ii)

1/- ポリクアテルニウム 10以外のカチオン性セルロース誘導体;

2/- ジメチルジアリルアンモニウムハライドと(メ 50

タ) アクリル酸のコポリマー;

3/ー メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモ ニウムハライドのホモポリマー及びコポリマー;

4/-

次の式(IV):

[(L 1 3] 
$$CH_3$$
  $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_2$ )<sub>6</sub>  $CH_2$ )<sub>6</sub>  $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$ 

に相当する繰り返し単位からなるポリマー:

次の式(V):

【化14】

$$\begin{array}{c|c} CH_3 & C_2H_5 \\ & | & | \\ \hline - \left[ \begin{array}{c|c} N^{\leftarrow} & (CH_2)_3 & -N^{\leftarrow} & -(CH_2)_3 \\ \mid & \mid & \mid & \mid \\ CH_3 & C_2H_5 \end{array} \right] \end{array} \quad (V)$$

に相当する繰り返し単位からなるポリマー: - 次の式(VI): 【化15】

8

$$\begin{array}{c|c}
CH_{3} & CH_{3} \\
CH_{2} & CH_{2} & CH_{2} \\
\hline
 & (CH_{2})_{p} & NH-CO-D-NH-(CH_{2})_{p} & N-(CH_{2})_{2} & O-(CH_{2})_{2}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_{3} & CH_{3} \\
CH_{2} & CH_{2} & CH_{2} & CH_{2}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_{3} & CH_{3} & CH_{3} & CH_{3}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_{3} & CH_{3} & CH_{3} & CH_{3}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_{3} & CH_{3} & CH_{3} & CH_{3}
\end{array}$$

[上式(VI)中、pはおよそ1~6の範囲の整数を示し、Dはなし又はrが4もしくは7に等しい数を示すー(CH2)r-CO-であり得る]に相当する繰り返し単位からなるポリマー:から選択されるポリ第4級アンモニウムポリマー;

5/- カチオン性単位を含有するビニルピロリドンのコポリマー;

6/- それらの混合物;からなる群から選択される少なくとも1つのカチオン性又は両性の直接付着ポリマー 20 をさらに含有してなることを特徴とする、ヒトの毛髪等のケラチン繊維を染色するための組成物。

【請求項2】 式(I)のカチオン性直接染料が、次に示す構造(I1)ないし(I52):

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 \\
N \\
N+ \\
CH_3
\end{array}$$

$$N = N - CH_3 \quad CI \quad (11)$$

$$\begin{array}{c}
CH_3 \\
N \\
N \\
CH_3
\end{array}$$

$$CI^{-} \qquad (12)$$

【化17】

【化16】

$$H_3C-N_+$$
  $CH$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$ 

【化18】

【化19】

$$HO-H_4C_2-N+$$
 $CH=CH$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

10

$$CH_3 \qquad CH_3 \qquad CH_3 \qquad CI \qquad (18)$$

# 【化21】

$$CH_3 \qquad N=N \qquad CH_3 \qquad CI \qquad (19)$$

20

[
$$\{L \geq 2\}$$
]
 $CH_3$ 
 $N+$ 
 $N+$ 
 $CH_3$ 
 $OCH_3$ 
 $OCH_3$ 

$$[H 2 4]$$

$$CH_3$$

$$N+$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$(I14)$$

$$\begin{array}{c}
CH_{3} \\
N+\\
N=N-\\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
C_{2}H_{5} \\
C_{2}H_{5}
\end{array}$$
CI
(112)

 $\begin{array}{c}
(12.2.3) \\
CH_3 \\
N+ \\
N-N=N\end{array}$   $\begin{array}{c}
C_2H_4-CN \\
C_2H_4-CN
\end{array}$   $\begin{array}{c}
C_1 \\
C_2H_4-CN
\end{array}$ (113)

$$H_3C$$
 $N+$ 
 $N=N$ 
 $N=N$ 

[(
$$L27$$
)

 $CH_3$ 
 $N_+$ 
 $C_2H_5$ 

[( $L28$ )

$$\begin{array}{c}
CH_{3} \\
N \\
N \\
CH_{2} \\
CH_{2} \\
CH_{2} \\
NH_{2}
\end{array}$$
(120)

$$CH_3$$
 $N=N$ 
 $N=N$ 
 $CH_2$ 
 $CH_2$ - $CH_2$ - $CH_3$ 
 $CH$ 

$$\begin{array}{c|c}
 & H \\
 & CI \\
 & CH_2 - CH_2 - CN
\end{array}$$
(122)

# 【化29】

$$\begin{array}{c}
CH_3 \\
N \\
N \\
CH_3
\end{array}$$

$$CH_3 \\
CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_$$

【化30】

$$CH_3$$
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 \\
N+ \\
N=N-
\end{array}$$

$$N = N - NH_2 \qquad CI \qquad (126)$$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{CI} \\ \text{CH}_3 & \text{O-CH}_3 \\ \text{CH}_3 & \text{O-CH}_3 \end{array}$$

$$CH_3$$
 $N+$ 
 $N=N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_$ 

$$H_3C-N+$$
 $N=N CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

# 【化34】

# 【化35】

# 【化36】

CH<sub>3</sub>-N+ N=N- CH<sub>3</sub> CH (134)

$$H_3C-O N=N+$$
 $N=N N=N CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

# 【化37】

 $N = N - CH_3 \qquad CI \qquad (136)$   $CH_3 \qquad CI$ 

# 【化38】

 $H_3C-O$  N=N+ N=N  $CH_3$   $CH_3$ 

# 【化39】

 $H_3C$  O N N N N N  $CH_3$   $CH_3$ 

$$\begin{array}{c|c}
S \\
N+\\
CH_3
\end{array}$$
CI (140)

# 【化40】

 $N = N - N = N - CH_3 - CH_3 - CH_3$   $CH_3 - CH_3 - CH_3$ 

$$\begin{array}{c|cccc}
N & S & CH_3 & CI & (142) \\
H_3C & N+ & CH_3 & CI & (142)
\end{array}$$

18

【化44】

$$\sim$$
 N=N  $\sim$  CH<sub>3</sub> CI  $\sim$  (I44)

$$CH_3$$
 $N+$ 
 $N=N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_$ 

[(
$$\mathbb{L}43$$
)]

 $CH_3$ 
 $N+$ 
 $N=N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

$$CH_3$$
 $N+$ 
 $N=N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_$ 

【化46】

(/L 4 5)
$$CH_3$$
 $N+$ 
 $N=N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

$$CH_3$$
 $N+$ 
 $N=N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_$ 

に相当する化合物から選択されることを特徴とする請求 項1に記載の組成物。

【請求項3】 カチオン性直接染料が、構造(11)、

(I2)、(I14) 又は(I31) に相当するもので H<sub>3</sub>C、 あることを特徴とする請求項2に記載の組成物。

【請求項4】式(II)のカチオン性直接染料が、次に示す構造(III)ないし(III2):

20

【化47】

$$\begin{array}{c|c}
 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\
 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\
 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\
 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\
 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\
 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\
 & \text{CH}_3 \\
 & \text{CH}_3 & \text{C$$

【化48】

【化49】

$$H_3C$$
 $N+$ 
 $N=N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_$ 

$$H_3C$$
 $N+$ 
 $N=N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3SO_4$ 
 $CH_3SO_4$ 
 $CH_3$ 

21

【化50】

【化51】

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 \\
N+ \\
N=N \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN \\
CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_3
\end{array}$$

【化52】

【化53】

に相当する化合物から選択されることを特徴とする請求 項1に記載の組成物。 次に示す構造 (IIII) ないし (IIII8): 【化54】

【請求項5】 式(III)のカチオン性直接染料が、

【化55】

23

$$H_3C$$
 $O$ 
 $CH=N-N$ 
 $CH_3$ 
 $C$ 

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N CH_3$ 
 $CH_3SO_4$  (III4)

[ $\{\text{K} 5 6\}$ ]  $H_3C-N+ \longrightarrow CH=N-N- \longrightarrow CH_3 \qquad CI \qquad (IIII8)$ 

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N$ 
 $CH_3SO_4$ 
(III6)

$$CH_3$$
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N$ 
 $CH_3$ 
 $CI$ 
 $CI$ 
 $CIII8)$ 

$$CH_3 CH = N - N - CH_3 CH_3 CH_3 SO_4 (III10)$$

$$CH_3SO_4$$

$$CH_3SO_4$$

$$CH_3SO_4$$

【化58】

【化59】

25

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3SO_4$ 
 $CH_3SO_4$ 
 $CH_3SO_4$ 
 $CH_3SO_4$ 

【化61】

$$CH_3$$
 $N=N$ 
 $OCH_3$ 
 $CI$ 
 $OCH_3$ 
 $CI$ 
 $OCH_3$ 
 $OCH_3$ 

$$CH=CH$$
 $CH_3$ 
 $CH_3COO$ 
 $CH_3COO$ 
 $CH_3COO$ 

【化62】

$$H_3C-N+$$
 $-CH=CH -NH_2$ 
 $CH_3COO$ 
(III16)

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N$ 
 $CH_3$ 
 $CH^ CH^ CH$ 

【化63】

$$CI \longrightarrow N = N \longrightarrow OH$$

$$CI \longrightarrow N = N \longrightarrow OH$$

$$CI \longrightarrow N = N \longrightarrow OH$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

項1に記載の組成物。

式(III)のカチオン性直接染料が、 【請求項6】 構造(III4)、(III5)及び(III13)に 相当する化合物から選択されることを特徴とする請求項 5に記載の組成物。

【請求項7】 式(IIΙ)のカチオン性直接染料 が、次に示す構造(IIΙ'1)ないし(IIΙ' 3):

に相当する化合物から選択されることを特徴とする請求

【化65】

$$\begin{array}{c}
CH^{3} \\
N \\
CH^{3}
\end{array}$$

$$CI . \qquad (III.3)$$

に相当する化合物から選択されることを特徴とする請求 項 1 に記載の組成物。

【請求項8】 式(I)、(II)、(III)又は(III)のカチオン性直接染料が、組成物の全重量 10に対して0.001~10重量%を占めることを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1項に記載の組成物。 【請求項9】 式(I)、(II)、(III)又は(III)のカチオン性直接染料が、組成物の全重量に対して0.005~5重量%を占めることを特徴とする請求項8に記載の組成物。

【請求項10】 セルロース性の直接付着ポリマーがポリクアテルニウム24であることを特徴とする請求項1ないし9のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項11】 ジメチルジアリルアンモニウムハライ 20 ドと (メタ) アクリル酸のコポリマー型の直接付着ポリマーが、ジメチルジアリルアンモニウムクロリドとアクリル酸のコポリマー (重量比80/20) であることを特徴とする請求項1ないし9のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項12】 メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムハライドのホモポリマー及びコポリマー型の直接付着ポリマーが、鉱物性油に50%の架橋ポリ(メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド)のホモポリマーが分散したもの、鉱物性油に50%のアクリルアミドとメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドの架橋コポリマー(重量比20/80)が分散したもの、及びメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムとメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムとメタクリロイルオキシエチルドリメチルアンモニウムとメタクリロイルオキシエチルジメチルアセチルアンモニウムのコポリマーのメトスルファートから選択されることを特徴とする請求項1ないし9のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項13】 カチオン性単位を含有するビニルピロリドンポリマー型の直接付着ポリマーが:

- a) ジメチルアミノエチルメタクリラート単位を含有す 40 るビニルピロリドンポリマー;
- b) メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム 単位を含有するビニルピロリドンポリマー;
- c) メチルビニルイミダゾリウム単位を含有するビニル ピロリドンポリマー;から選択されることを特徴とする 請求項1ないし9のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項14】 直接付着ポリマー (ii)が、組成物の全重量に対して0.01~10重量%を占めることを特徴とする請求項1及び10ないし13のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項15】 直接付着ポリマー(ii)が、組成物の全重量に対して0.1~5重量%であることを特徴とする請求項14に記載の組成物。

28

【請求項16】 染色に適した媒体(又は支持体)が、水、又は、水と少なくとも1つの有機溶媒との混合物からなることを特徴とする請求項1ないし15のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項17】 pHが2~11、好ましくは5~10 であることを特徴とする請求項1ないし16のいずれか 1項に記載の組成物。

【請求項18】 酸化染色のためのものであり、パラーフェニレンジアミン類、ビス(フェニル)アルキレンジアミン類、パラーアミノフェノール類、オルトーアミノフェノール類及び複素環塩基から選択される一又は複数の酸化塩基を含有していることを特徴とする請求項1ないし17のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項19】 酸化塩基が、染色用組成物の全重量に対して0.0005~12重量%を占めることを特徴とする請求項18に記載の組成物。

【請求項20】 酸化塩基が、染色用組成物の全重量に対して0.005~6重量%を占めることを特徴とする請求項19に記載の組成物。

【請求項21】 メターフェニレンジアミン類、メターアミノフェノール類、メタージフェノール類及び複素環修正剤から選択される一又は複数の修正剤を含有していることを特徴とする請求項18ないし20のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項22】 修正剤が、染色用組成物の全重量に対して0.0001~10重量%を占めることを特徴とする請求項21に記載の組成物。

【請求項23】 修正剤が、染色用組成物の全重量に対して0.005~5重量%を占めることを特徴とする請求項22に記載の組成物。

【請求項24】 酸化染色又は艶出し直接染色のためのものであり、少なくとも1つの酸化剤を含有していることを特徴とする請求項1ないし23のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項25】 請求項1ないし24のいずれか1項に記載の染色用組成物を所望の色調が発色するのに十分な時間、繊維に適用し、ついで繊維をすすぎ、場合によってはシャンプーで洗浄し、再度すすいで乾燥させることを特徴とする、ヒトの毛髪等のケラチン繊維の染色方法。

【請求項26】 請求項1ないし24のいずれか1項に 記載の染色用組成物を、少なくとも一種、所望の色調が 発色するのに十分な時間、繊維に適用し、最終のすすぎ を行わないことを特徴とする、ヒトの毛髪等のケラチン 繊維の染色方法。

【請求項27】 請求項1ないし24のいずれか1項に 記載の組成物に含まれる少なくとも1つのカチオン性直 髪の場合は本来の色調を引き出すことができる。 【0003】第2は永久的染色すなわち酸化染色であ る。これは、酸化染料の先駆物質と修正剤を含有する、

いわゆる「酸化」染料を用いて行うものである。一般 に、「酸化塩基」と呼ばれる酸化染料先駆物質は、最初 は無色か弱く着色した化合物であり、使用時に添加され る酸化剤の存在下で髪に対する染色力が発現し、着色化 合物及び染料が形成される。これらの着色化合物及び染 料の形成は、酸化染色において使用される染色用組成物 中に一般に存在する、通常「修正剤」として知られてい る着色変調化合物との「酸化塩基」の酸化縮合、又は

「酸化塩基」それ自体の酸化縮合のいずれかに起因する ものである。前記酸化染料により得られる色調を変化さ せるため、又は色調を光沢に富むものとするため、そこ に直接染料を加えることが行われている。

【0004】ケラチン繊維、特にヒトのケラチン繊維の 染色の分野において利用できるカチオン性直接染料の中 でも、その構造が以下に示されている化合物は既に公知 のものである;しかし、これらの染料では、着色があま りに選択的であると言われる、繊維に沿って分布する色 調の均一性(「同質性(un ison)」)と、毛髪が被るで あろう種々の攻撃要因(光、悪天候、シャンプー)に対 する耐性に関する残存力との両方の点で、満足のいく特 徴を有する着色には至らなかった。

#### [0005]

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】こ の問題に関し鋭意研究を行った結果、本出願人は、それ ぞれ以下の式で定義され、従来から公知の少なくとも 1 つのカチオン性直接染料と、少なくとも1つの特定のカ チオン性又は両性の直接付着(substantive)ポリマー とを組合せることにより、毛髪が被るであろう種々の攻 撃要因に対して良好な耐性を示し、ほとんど選択性がな い着色を施すことのできる、ケラチン繊維染色用の新規 な組成物を得ることが可能であることを見出した。この 発見が本発明の基礎をなすものである。

【0006】よって、本発明の第一の主題は、染色に適 した媒体中に、(i)以下の式に相当する構造の少なく とも1つのカチオン性直接染料を含有してなる組成物に おいて、(ii)少なくとも1つの特定のカチオン性又 は両性の直接付着ポリマーをさらに含有することを特徴 とする、ケラチン繊維、特に毛髪等のヒトのケラチン繊 維の染色用組成物にある。

【0007】(i)本発明で使用可能なカチオン性直接 染料は、以下の式(I)、(II)、(III)及び (ІІІ') に相当するもの: a) 以下の式(I):

【化66】

接染料(ⅰ)と少なくとも1つの酸化塩基を染色に適し た媒体中に含有する組成物(Al)と、染色に適した媒 体中に少なくとも1つの酸化剤を含有する組成物(B 1)とを別々に保管し、ケラチン繊維に適用する前の使 用時にそれらを混合することからなる第1工程を含んで なり、請求項 1 ないし 2 4 のいずれか 1 項に記載の組成 物に含まれる直接付着ポリマー(ii)が組成物(A 1) 又は組成物(B1)のいずれかに含有されているこ とを特徴とする、ヒトの毛髪等のケラチン繊維の染色方 法。

【請求項28】 請求項1ないし24のいずれか1項に 記載の組成物に含まれる少なくとも1つのカチオン性直 接染料(i)を染色に適した媒体中に含有する組成物 (A2) と、染色に適した媒体中に少なくとも1つの酸 化剤を含有する組成物(B2)とを別々に保管し、ケラ チン繊維に適用する前の使用時にそれらを混合すること からなる第1工程を含み、請求項1ないし24のいずれ か1項に記載の組成物に含まれる直接付着ポリマー(i i)が組成物(A2)又は組成物(B2)のいずれかに 含有されていることを特徴とする、ヒトの毛髪等のケラ チン繊維の染色方法。

【請求項29】 第1の区画部が請求項27又は28に 記載された組成物(A1)又は組成物(A2)を含有 し、第2の区画部が請求項27又は28に記載された組 成物(B1)又は(B2)を含有することを特徴とする 多区画染色具又はキット。

#### 【発明の詳細な説明】

### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、染色に適した媒体 中に、以下に付与する式で示される少なくとも1つのカ チオン性直接染料と、少なくとも1つの特定のカチオン 性又は両性直接付着ポリマー(substantive polymer) を含有せしめてなる、ケラチン繊維、特に毛髪等のヒト のケラチン繊維のための染色用組成物に関する。また本 発明は、前記組成物を使用した染色方法及び染色具に関 する。

#### [0002]

【従来の技術】毛髪の場合は2種類の染色方法に区別す ることができる。第1は半永久的又は一時的な染色、す なわち直接染色であり、これは、数回のシャンプーによ る洗髪に対して耐性がある多少明白な色調変化を毛髪の 天然の色調に付与することが可能な染料を使用する。こ れらの染料は直接染料として知られているものであり、 酸化剤と共に、又は酸化剤を用いないで使用することが できる。酸化剤が存在する場合は、艶出し(lightenin g)染色を行うことが目的である。艶出し染色は、使用 時に調製された直接染料と酸化剤の混合物を毛髪に塗布 することにより行われ、特に、毛髪のメラニンを明るく することにより、有利な効果、例えばグレイの毛髪の場 合は単一の色調を得ることができ、また天然の有色の毛 50

$$A - D = D - \begin{array}{c} R_{1} \\ \\ X \\ \end{array} - N \begin{array}{c} R_{1} \\ \\ R_{2} \end{array}$$
 (1)

{上式 (I) 中、Dは、窒素原子又は-CH基を表し、 R<sub>I</sub>及びR<sub>2</sub>は、同一でも異なっていてもよく、水素原子: 一又は複数の $C_1-C_4$ アルキル基で置換されていてもよく、窒素含有又は酸素化されていてもよい複素環を、ベンゼン環の炭素原子と共に形成するか、もしくは 10

-CN、-OH又は-NH2 基で置換され得る $C_1-C_4$  アルキル基;又は4'-アミノフェニル基を表し、 $R_3$  及び $R_3'$  は、同一でも異なっていてもよく、水素原子又は塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素から選択されるハロゲン原子、又はシアノ、 $C_1-C_4$  アルコキシ又はアセチルオキシ基を表し、 $X^-$  は、好ましくは塩化物、メチルスルファート及びアセタートから選択されるアニオンを表し、A は、次の式で示される構造A 1 ないしA 1 9:

32

#### 【化67】

#### 【化68】

### 【化69】

【化70】

【化71】

(上式(II)中、R6は、水素原子又はC1-C4アルキル基を表し、R7は、C1-C4アルキル基で置換されていてもよく、窒素含有及び/又は酸素化されていてもよい複素環を、R6と共に形成するか、もしくは4'-アミノフェニル基、アミノ基又は-CN基で置換されていてもよいアルキル基、又は水素原子を表し、R8及びR9は、同一でも異なっていてもよく、水素原

子、臭素、塩素、ヨウ素又はフッ素等のハロゲン原子、

С 1 - С 4 アルキル又は С 1 - С 4 アルコキシ基又は-

CN基を表し、X-は、好ましくは塩化物、メチルスル

ファート及びアセタートから選択されるアニオンを表

し、Bは、次の式で示される構造B1ないしB6:

[上式中、 $R_4$  はヒドロキシル基で置換されていてもよい  $C_1$  一  $C_4$  アルキル基を表し、 $R_5$  は  $C_1$  一  $C_4$  アルコキシ基を表す] から選択される基を表し、D が一 C H を表し、A が  $A_4$  又は  $A_{13}$  を表し、 $R_3$  がアルコキシ基以外のものである場合、 $R_1$  及び  $R_2$  は、同時に水素原子ではない)で示される化合物;

### b) 次の式(II):

【化72】

[上式中、R10 はC1-C4 アルキル基を表し、R 11 及びR12 は、同一でも異なっていてもよく、水素 原子又はC1-C4アルキル基を表す]から選択される

$$E-D_1 = D_2 - (N)_m - R_1$$

(111)

【上式(III)及び(III')中、R13 は、水素原子、C1-C4アルコキシ基、臭素、塩素、ヨウ素又はフッ素等のハロゲン原子、又はアミノ基を表し、R14 は、一又は複数のC1-C4アルキル基で置換されていてもよく、及び/又は酸素化されていてもよい複素環を、ベンゼン環の炭素原子と共に形成するか、もしくはC1-C4アルキル基、又は水素原子を表し、R15

基を表す で示される化合物;

c) 次の式 (III) 及び (III') :

【化74】

【化73】

は、水素原子、もしくは臭素、塩素、ヨウ素又はフッ素等のハロゲン原子を表し、R16及びR17は、同一でも異なっていてもよく、水素原子又はC1-C4アルキル基を表し、D1及びD2は同一でも異なっていてもよく、窒素原子又は-CH基を表し、m=0又は1であり、R13が非置換アミノ基である場合、D1及びD2は、同時に-CH基を表し、またm=0であり、X

- は、好ましくは塩化物、メチルスルファート及びアセタートから選択されるアニオンを表し、 E は、次の式で

E1

示される構造E1ないしE8:

【化76】

[上式中、R' は $C_1 - C_4$  アルキル基を表す] から選択される基を表し、m = 0 で、 $D_1$  が窒素原子を表す場合、E は次の式で示される構造 E 9:

【化77]

[上式中、R' は $C_1 - C_4$  アルキル基を表す] の基を表すこともできる} で示される化合物;から選択される化合物である。

【0008】本発明の染色用組成物において使用可能な、式(I)、(III)、(III)及び(III')のカチオン性直接染料は既知の化合物であり、例えば、特許出願第WO95/01772号、同第WO95/15144号及び欧州特許公開第0714954号に記載

されている。

【0009】本発明の染色用組成物において使用可能 な、式(I)のカチオン性直接染料としては、特に、次 に示す構造(I1)ないし(I52):

【化78】

$$\begin{array}{c}
CH_3 \\
N \\
N \\
CH_3
\end{array}$$

$$N = N - CH_3 \quad CI \quad (11)$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 \\
N \\
N \\
CH_3
\end{array}$$

$$CI^{-} \qquad (12)$$

$$CH = CH - CH_3 \qquad CI \qquad (I4)$$

$$CH_3 \qquad CH_3$$

38

【化80】

$$H_3C-N+$$
 $CH=CH C_2H_4CN$ 
 $C_3$ 
 $C_1$ 
 $C_2$ 
 $C_3$ 
 $C_4$ 
 $C_5$ 

【化81】

$$HO-H_4C_2-N+ CH = CH - CH_3 CH_3 CI^- (16)$$

$$H_3C-N+$$
 $CH$ 
 $CH$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

【化82】

$$CH_3 \qquad CH_3 \qquad CI \qquad CI \qquad (I8)$$

【化83】

$$CH_3 \qquad CH_3 \qquad CH_3 \qquad CI \qquad (19)$$

$$CH_3 \qquad CH_3 \qquad CI \qquad (19)$$

[{
$$lL 8 4$$
}]
$$\begin{array}{c}
\text{CH}_3\\
\text{N+}\\
\text{CH}_3\\
\text{OCH}_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\text{CI}^- & \text{(I11)}\\
\text{OCH}_3\\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CH_3 \\
N+\\
N=N-\\
C_2H_4-CN
\end{array}$$
C1 (113)

 $\begin{array}{c} CH_3 \\ N+ \\ N=N \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array} \qquad \text{(i12)}$   $\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}$   $\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}$ 

【化86】

40

$$CH_3$$
 $N+$ 
 $N=N$ 
 $NH_2$ 
 $CI$ 
 $(114)$ 

$$\begin{array}{c}
CH_3 \\
N \\
CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CH_3 \\
CH_3 \\
CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CH_3 \\
CH_3 \\
CH_3
\end{array}$$

【化90】

[{
$$\{E, 8, 9\}$$
}
$$N = N$$

$$N = N$$

$$C_2H_5$$
(119)

$$CH_3$$
 $N = N$ 
 $CH_2$ 
 $CH_2$ 
 $CH_2$ 
 $CH_3$ 
 $CH_2$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

$$\begin{array}{c}
CH_{3} \\
N+ \\
CH_{2}-CH_{2}-CN
\end{array}$$
(122)

【化91】

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ N \longrightarrow N = N \longrightarrow CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array} \qquad CI \qquad (i23)$$

【化92】

【化93】

$$N+$$
 $N=N NH_2$ 
 $NH_2$ 
 $NH$ 

$$CH_3$$
 $N+$ 
 $N=N$ 
 $CH_2$ - $CH_2$ - $CN$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

【化95】

[{E = 4}] O-CH<sub>3</sub> N+ N=N-NH<sub>2</sub> CI (128)

$$CH_3$$
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

$$H_3C-N+$$
 $N=N CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

【化96】

$$CH_3$$
 $N=N$ 
 $N=N$ 
 $N=N$ 
 $N+1$ 
 $N+2$ 
 $N+2$ 
 $N+3$ 
 $N+4$ 
 $N+3$ 
 $N+4$ 
 $N+4$ 

$$N = N - NH_2 \qquad CI \qquad (132)$$

$$N + CH_3$$

【化97】

【化98】

$$H_3C-O N=N+$$
 $N=N N=N CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

【化99】

【化100】

$$H_3$$
C-O- $V$ =N+  
 $N=N+$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

【化101】

$$H_3C$$
 $N=N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

[{£ 1 0 2}]

N S

N=N

CH<sub>3</sub>

CH<sub>3</sub>

CH<sub>3</sub>

(1£ 1 0 3]

47

$$\begin{array}{c|c}
 & CH_3 \\
 & CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & CI & (I44)
\end{array}$$

[
$$\{ \text{E 1 0 4 } \}$$
]

 $N+$ 
 $N+$ 
 $CH_3$ 
 $CH_$ 

[(
$$\times$$
 1 0 5 ]  
CH<sub>3</sub>
 $N+$ 
 $N=N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

[{
$$(E \ 1 \ 0 \ 7)$$
]

CH<sub>3</sub>

N+

N=N

CI

(I50)

【化108】

に相当する化合物を挙げることができる。

【0010】上述した構造(I1)ないし(I52)で示される化合物の中でも、構造(I1)、(I2)、

(I 1 4) 又は (I 3 1) に相当する化合物が特に好ま しい。 【0011】本発明の染色用組成物において使用可能な、式(II)のカチオン性直接染料としては、特に次に示す構造(III)ないし(III2):

50

【化109】

【化110】

$$CH^{2}N+$$
 $N=N CH^{3}$ 
 $CH^{3}$ 
 $CH^{3}$ 
 $CH^{3}$ 

【化111]

51

$$H_3C$$
 $N+$ 
 $CH_3$ 
 $CH$ 

$$H_3C$$
 $N+$ 
 $CH_3$ 
 $CH$ 

【化112】

$$\begin{array}{c}
CH_3 \\
N \longrightarrow N = N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CH_3 \\
CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CH_3 \\
CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CH_3 \\
CH_3
\end{array}$$

【化113】

$$H_3C$$
 $S$ 
 $N=N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

【化114】

$$H_3C$$
 $N$ 
 $S$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

【化115】

に相当する化合物を挙げることができる。

【0012】本発明の染色用組成物において使用可能な、式(III)のカチオン性直接染料としては、特に

次に示す構造 (IIII) ないし (IIII8): 【化116】

$$H_3C$$
 $N$ 
 $CH_3$ 
 $CH=N-N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

【化117】

$$H_3C$$
 $N$ 
 $CH=N-N$ 
 $CH_3$ 
 $C$ 

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N$ 
 $CH_3SO_4$ 
 $CH_3SO_4$ 
 $CH_3SO_4$ 

【化118】

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CI^-$  (III5)

【化119】

$$CH_3$$
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

【化120】

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N$ 
 $CH_3$ 
 $CI^-$  (III8)

$$H^{3}C-N+$$
 $CH=N-N$ 
 $CI$ 
 $CI$ 
 $CI$ 
 $CI$ 

【化121】

$$\begin{array}{c|c}
 & CH = N - N \\
 & CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & CH_3SO_4 & (III10)
\end{array}$$

$$CH_3SO_4$$

$$CH_3SO_4$$

$$(III11)$$

### 【化122】

$$CH = N - N - CH_3 - CH_3 - CH_3 + CH_3 - CH_3 + CH_3 + CH_3 - CH_3 + C$$

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3SO_4$ 
(III13)

### 【化123】

$$CH=CH$$
 $CH_3$ 
 $CH_3COO$  (III15)

### 【化124】

$$H_3C-N+$$
 $CH=N-N$ 
 $CH_3$ 
 $CI$ 
 $(III17)$ 
 $: \&v$ 

【化125】

$$H_3C$$
 $N$ 
 $N$ 
 $CI$ 
 $CI$ 
 $CI$ 
 $CI$ 
 $CI$ 

に相当する化合物を挙げることができる。

【0013】上述した構造(III1)ないし(III 18)の特定の化合物の中でも、構造(III4)、 (III5)又は(IIII3)に相当する化合物が、 特に好ましい。

【0014】本発明の染色用組成物において使用可能な、式(III')のカチオン性直接染料としては、特に、次に示す構造(III'1)ないし(III'3):

50 【化126】

[{
$$\mathbb{C}H_3$$
  $\mathbb{C}H_3$   $\mathbb{$ 

に相当する化合物を挙げることができる。

【0015】本発明で使用されるカチオン性直接染料 (類) は、染色用組成物の全重量に対して、約0.00 1~10重量%、好ましくは約0.005~5重量%で

【0016】(ii)本発明で使用可能なカチオン性又 は両性の直接付着ポリマーは、

1/ー ポリクアテルニウム 10 (Polyquaternium-1

0) 以外のカチオン性セルロース誘導体:

2/- ジメチルジアリルアンモニウムハライドと(メ タ) アクリル酸のコポリマー;

3/- メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモ ニウムハライドのホモポリマー及びコポリマ

[上式(VI)中、pは約1~6の範囲内の整数を示 し、Dはなし又はrが4又は7に等しい数を示すー(C  $H_2$ ) r-CO-であり得る] に相当する繰り返し単位 からなるポリマー:から選択されるポリ第4級アンモニ ウムポリマー;

5/- カチオン性単位を含有するビニルピロリドンの コポリマー;

6/- それらの混合物;からなる群から選択される。 【0017】本発明で使用されるポリマーの直接性(す なわち毛髪に付着する能力)は、リチャード・ジェイ・ クロフォード (Richard J. Crawford) により、Journal of the Society of Cosmetic Chemists (1980、第31 巻、第5号、273-278頁)に記載されている試験法(レッ ド80酸性染料で発色させる)を使用して常套的に決定

次の式(IV): 【化128】 CH<sub>3</sub> 1 Ch CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>

58

に相当する繰り返し単位からなるポリマー:

次の式(V):

[(£ 1 2 9)]
$$CH_3 C_2H_5$$

$$- \begin{bmatrix} | & | & | \\ | N_{E} (CH_2)_3 - N^* - (CH_2)_3 \end{bmatrix}$$

$$CH_3 C_2H_5$$
(V)

に相当する繰り返し単位からなるポリマー:

次の式(VI):

【化130】

$$\begin{array}{c|c}
CH_{2} & & \\
\hline
P & N - (CH_{2})_{2} & O - (CH_{2})_{2}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_{3} & & \\
\hline
CH_{3} & & \\
\end{array}$$
(VI)

される。

【0018】これらの直接付着ポリマーは、文献、特に 欧州特許公開第0557203号の4頁19行から12 **頁14行までに過去に開示されたものから選択すること** ができる。

【0019】カチオン性セルロース誘導体としては、第 4級化セルロースエーテル誘導体、例えば欧州特許公開 第0189935号に記載されているもの、特にユニオ ン・カーバイド社(Union Carbide)から「クアトリソ フト(Quatrisoft)LM200」の名称で販売されてい るポリマーを挙げることができ;これらのポリマーはラ ウリルジメチルアンモニウム基で置換されたエポキシド と反応したヒドロキシエチルセルロースの第4級アンモ ニウムとしてCTFA辞書(第5版、1993)に定義

され、そこでは「ポリクアテルニウム24」の名称で列 挙されている。

【0020】本発明で使用可能なメタクリロイルオキシ エチルトリメチルアンモニウムハライドのホモポリマー 及びコポリマー型の直接付着ポリマーとしては、特にC TFA辞書(第5版、1993)において、「ポリクア テルニウム37」、「ポリクアテルニウム32」及び 「ポリクアテルニウム35」と称されているものを挙げ ることができ、それぞれ、「ポリクアテルニウム37」 はアライド・コロイズ社 (Allied Colloids) から「サ ルケア(Salcare)SC95」の名称で販売されてい る、鉱物性油に50%の架橋したポリ(メタクリロイル オキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド) のホモ ポリマーが分散したものであり、「ポリクアテルニウム 32」はアライド・コロイヅ社から「サルケアSC9 2」の名称で販売されている、鉱物性油に50%のアク リルアミドとメタクリロイルオキシエチルトリメチルア ンモニウムクロリドの架橋したコポリマー(重量比20 /80) が分散したものであり、「ポリクアテルニウム 35」はローム・ゲーエムベーハー (Rohm GmbH) から 「プレックス (Plex) 7525L」の名称で販売されて いる、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニ ウムとメタクリロイルオキシエチルジメチルアセチルア ンモニウムのコポリマーのメト硫酸塩である。

【0021】本発明で使用可能なジメチルジアリルアン モニウムハライドと(メタ)アクリル酸のコポリマー型 の直接付着ポリマーとしては、特にジアリルジメチルア ンモニウムクロリドとアクリル酸のコポリマー、例えば カルゴン社(Calgon)から「メルクアット(Merquat)

 $\begin{array}{c|c} CH_{3} & CH_{3} \\ \hline & CH_{2} \\ \hline & N - (CH_{2})_{\overline{p}} NH - CO - D - NH - (CH_{2})_{\overline{p}} N - (CH_{2})_{\overline{p}} - O - (CH_{2}) \\ \hline & CH_{3} \\ \hline & CH_{3} \\ \end{array}$ 

[上式(VI)中、pは約1~6の範囲内の整数を示し、Dはなしか又はrが4又は7に等しい数を示すー(CH2)r-CO-であり得る]に相当する繰り返し単位からなり、米国特許第4157388号、同4390689号、同4702906号及び同4719282 40号に記載され、調製されたポリマーであり、該ポリマーの分子量が好ましくは100000未満、さらに好ましくは50000以下のもの;例えばミラノール社(Miranol)から「ミラポール(Mirapol)A15」、「ミラポールAD1」、「ミラポールAZ1」及び「ミラポール175」の名称で販売されているポリマー;を挙げることができる。

【0023】本発明で使用可能なカチオン性単位を含有するビニルピロリドンポリマー(PVP)としては、特に以下のものを挙げることができる。

280」の名称で販売されており、80/20の重量比のものを挙げることができる。

【0022】本発明で使用可能なポリ第4級アンモニウム型の直接付着ポリマーとしては、特に:

– 次の式(IV):

[(E 1 3 1)]
$$CH_{3} CH_{3}$$

$$V_{CH_{2}} CH_{2} CH_{2} CH_{2} CH_{2} CH_{2} CH_{3}$$

$$CH_{3} CH_{3}$$

$$CH_{3} CH_{3}$$

に相当する繰り返し単位からなり、仏国特許第2270846号に記載され、調製されたポリマー、特にゲル浸透クロマトグラフィーにより決定される分子量が9500~9900であるもの;

次の式(V):

[(L 1 3 2)]
$$CH_{3} C_{2}H_{5}$$

$$- \begin{bmatrix} | & | & | \\ -N_{1} - (CH_{2})_{3} - N_{1} - (CH_{2})_{3} \end{bmatrix} - (V)$$

$$CH_{3} C_{2}H_{5}$$

に相当する繰り返し単位からなり、仏国特許第2270 846号に記載され、調製されたポリマー、特にゲル浸 透クロマトグラフィーにより決定される分子量が約12 00であるもの;

次の式(VI):【化133】

a) ジメチルアミノエチルメタクリラート単位を含有するビニルピロリドンポリマーで; このようなものとして・

ーISP社から「コポリマー845」の商品名で販売されているビニルピロリドン/ジメチルアミノエチルメタクリラート(重量比20/80)のコポリマー、ーISP社から「ガフクアット(Gafquat)734、755、755S及び755L」の名称で販売されている硫酸ジエチルで第4級化されたビニルピロリドン/ジメチルアミノエチルメタクリラートのコポリマー、ーブラグデン・ケミカルズ社(Blagden Chemicals)から「アクアメア(Aquamere)C1031及びC1511」の名称で販売されているか、又はUCIB社から「ペコゲル(Pecogel)GC−310」の商品名で販売されているPVP/ジメチルアミノエチルメタクリラー

ト/親水性ポリウレタンのコポリマー、

- ISP社から「ガネックス (Ganex) ACP1050 ないし1057、1062ないし1069及び1079 ないし1086」の名称で販売されている、第4級化又は第4級化されていないPVP/ジメチルアミノエチルメタクリラート/C8~C16オレフィンのコポリマ

- ISP社から「ガフィックス(Gaffix)VC713」 の名称で販売されているPVP/ジメチルアミノエチル メタクリラート/ビニルカプロラクタムのコポリマー、 を挙げることができる。

b) メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウム (MAPTAC) 単位を含有するビニルピロリドンポリ マーとして、特に:

- I S P社から「ガフクアットA C P 1 0 1 1 及びガフクアットH S 1 0 0 」の商品名で販売されているビニルピロリドン/ M A P T A C のコポリマー、を挙げることができる。

c) メチルビニルイミダゾリウム単位を含有するビニル ピロリドンポリマーとして、特に:

-BASF社から「ルビクアット(Luviquat)FC370、FC550、FC905及びHM552」の名称で販売されているPVP/メチルビニルイミダゾリウムクロリドのコポリマー、

-BASF社から「ルビクアット8155」の名称で販売されているPVP/メチルビニルイミダゾリウムクロリド/ビニルイミダゾールのコポリマー、

-BASF社から「ルビクアットMS370」の名称で販売されているPVP/メチルビニルイミダゾリウムメトスルファートのコポリマー、を挙げることができる。 【0024】本発明の染色用組成物における直接付着ポリマー(ii)の濃度は、染色用組成物の全重量に対して約0.01~10%、好ましくは0.1~5%の範囲とされ得る。

【0025】染色に適した媒体(又は支持体)は、一般的に、水、又は、水と水に十分には溶解しない化合物を溶解させるための少なくとも1つの有機溶媒との混合物からなる。有機溶媒としては、例えば、C1-C4の低級アルカノール類、例えば、エタノール及びイソプロパノール;芳香族アルコール類、例えばベンジルアルコール又はフェノキシエタノール、並びにそれらの類似物及び混合物を挙げることができる。溶媒は、染色用組成物の全重量に対して、好ましくは、約1~40重量%、さらに好ましくは、約5~30重量%の割合で存在し得る。

【0026】本発明の染色用組成物のpHは、一般的に約2~11、好ましくは約5~10である。このpHは、ケラチン繊維の染色で通常使用される酸性化剤又は塩基性化剤を使用して、所望の値に調節することができる。

【0027】酸性化剤としては、例えば、無機酸又は有機酸、例えば、塩酸、オルトリン酸、硫酸、カルボン酸類、例えば酢酸、酒石酸、クエン酸又は乳酸、及びスルホン酸類を挙げることができる。

62

【0028】塩基性化剤としては、例えば、アンモニア水、アルカリ性の炭酸塩類、アルカノールアミン類、例えばモノー、ジー及びトリエタノールアミンとその誘導体、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及び次の式(VII):

【化134】

$$R_{10} \sim N \cdot W \cdot N R_{20}$$
 (VIII)

[上式 (VII) 中、Wは、 $C_1-C_6$  アルキル基又は ヒドロキシル基で置換されていてもよいプロピレン残基であり; $R_{18}$  、 $R_{19}$  、 $R_{20}$  及び $R_{21}$  は、同一でも異なっていてもよく、水素原子又は $C_1-C_6$  ヒドロキシアルキル基を表す] で示される化合物を挙げることができる。

【0029】上述したカチオン性直接染料(i)に加えて、本発明の染色用組成物は、例えばカチオン性ではないアゾ染料、キサンチン染料、トリアリールメタン染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、ニトロベンゼン染料から選択される一又は複数の付加的な直接染料を含有し得る。

【0030】酸化染色を意図した場合、本発明の染色用組成物は、カチオン性直接染料(類)(i)に加えて、酸化染色に対して従来から使用されている酸化塩基から選択される一又は複数の酸化塩基をさらに含有し、このようなものとしては、特にパラーフェニレンジアミン類、ピス(フェニル)アルキレンジアミン類、パラーアミノフェノール類、オルトーアミノフェノール類及び複素環塩基を挙げることができる。それらを使用する場合、酸化塩基(類)は、染色用組成物の全重量に対して、好ましくは約0.0005~12重量%、さらに好ましくは約0.005~6重量%である。

【0031】酸化染色を意図した場合、本発明の染色用組成物は、カチオン性直接染料(i)及び直接付着ポリマー(ii)並びに酸化塩基に加えて、カチオン性直接染料(類)(i)及び酸化塩基(類)を使用して、得られた色調を変化させ又は色調を光沢に富むものにするために、一又は複数の修正剤をさらに含有してもよい。本発明の染色用組成物に使用可能な修正剤は、酸化染色において従来から使用されている修正剤から選択することができ、このようなものとしては、特にメターフェニレンジアミン類、メターアミノフェノール類、メタージフェノール類及び複素環修正剤を挙げることができる。修正剤が存在する場合、それらは染色用組成物の全重量に対して、好ましくは約0.0001~10重量%、さらに好ましくは0.005~5重量%である。

【0032】また、本発明の染色用組成物は、毛髪の染色用組成物に常套的に使用されている種々のアジュバント、例えば酸化防止剤、浸透剤、金属イオン封鎖剤、香料、バッファー、分散剤、界面活性剤、皮膜形成剤、セラミド類、防腐剤、遮蔽剤及び不透明化剤をさらに含有してもよい。

【0033】言うまでもなく、当業者であれば、本発明の染色用組成物に固有の有利な特性が、考えられる添加により悪影響を全く受けないか、実質的には受けないように、留意して任意の補足的な化合物を選択するであろ 10 う。

【0034】本発明の染色用組成物は、種々の形態、例えば液体、シャンプー、クリーム又はゲルの形態、又はケラチン繊維、特にヒトの毛髪を染色するのに適した任意の他の形態とすることができる。特に、シャンプーの形態で提供されることが好ましい。

【0035】本発明のカチオン性直接染料(i)と直接付着ポリマー(ii)の組合せが、酸化染色に用いられる組成物に使用される場合(この場合は、必要に応じて一又は複数の修正剤の存在下で一又は複数の酸化塩基が20使用される)、又は艶出し直接染色に使用される組成物に使用される場合、本発明の染色用組成物は、例えば過酸化水素、過酸化尿素、臭素酸のアルカリ金属塩類、過塩類、例えば過ホウ酸塩及び過硫酸塩、及び酵素、例えばペルオキシダーゼ、ラクターゼ及び2電子酸化還元酵素から選択される少なくとも1つの酸化剤をさらに含有してもよい。過酸化水素又は酵素の使用が特に好ましい。

【0036】また、本発明の他の主題は、上述した染色 用組成物を使用する、ケラチン繊維、特に毛髪等のヒト 30 のケラチン繊維の染色方法にある。

【0037】本発明の染色方法の第一の変形例は、上述した少なくとも1つの染色用組成物を、所望の色調が発色するのに十分な時間、繊維に塗布し、ついで繊維をすすぎ、場合によってはシャンプーで洗浄し、再度すすいで乾燥させるものである。ケラチン繊維の発色に必要な時間は一般的には3~60分、より厳密には5~40分である。

【0038】本発明に係る染色方法の第2の変形例は、

式 I (2) のカチオン性直接染料 パラーアミノフェノール  $5-N-\beta-$ ヒドロキシエチルアミノー2ーメチルフェノール 直接付着ポリマー:カルゴン社から「メルクアット280」の名称で販売されている、ジアリルジメチルアンモニウムクロリドとアクリル酸(重量比80/20)のコポリマー2 molofのグリセロールでポリグリセロール 化されたオレイルアルコール 78%の活性物質 (A.M.) を含有する、4m

上述した少なくとも 1 つの染色用組成物を、所望の色調が発色するのに十分な時間、繊維に塗布し、最終的にすすがないものである。

【0039】この染色方法の特定の実施態様において、本発明の染色用組成物が少なくとも1つの酸化塩基と少なくとも1つの酸化塩基と少なくとも1つのかチオン性直接染料(i)と少なくとも1つの酸化塩基を染色に適した媒体中に含有する組成物(A1)を、他方では、染色に適した媒体中に少なくとも1つの酸化剤を含有する組成物(B1)を、別々に保管し、ケラチン繊維に混合物を塗布する前の使用時にそれらを混合することからなる第1工程を含むものであり、上述したカチオン性又は両性の直接付着ポリマー(ii)は組成物(A1)又は組成物(B1)のいずれかに含有されている。

【0040】この染色方法の他の特定の実施態様において、本発明の染色用組成物が少なくとも1つの酸化剤を含有する場合、該染色方法は、一方では、上述した少なくとも1つのカチオン性直接染料(i)を染色に適した媒体中に含有する組成物(A2)を、他方では、染色に適した媒体中に少なくとも1つの酸化剤を含有する組成物(B2)を、別々に保管し、ケラチン繊維に混合物を塗布する前の使用時にそれらを混合することからなる第1工程を含むものであり、上述したカチオン性又は両性の直接付着ポリマー(ii)は組成物(A2)又は組成物(B2)のいずれかに含有されている。

【0041】本発明の他の主題は、多区画染色具又は「キット」又は任意の他の多区画包装システムにあり、その第1の区画部は上述した組成物(A1)又は(A2)を含み、第2の区画部は上述した組成物(B1)又は(B2)を含む。これらの染色具は、毛髪に所望の混合物を塗布する手段を具備せしめたものであってよく、このようなものとしては、例えば、本出願人の仏国特許第2586913号に記載されているものを挙げることができる。

#### [0042]

【実施例】次に、本発明の実施例を例証するが、これら は、本発明の範囲を限定するものではない。

実施例1:以下の染色用組成物を調製した:

- 0.125g
- 0.120g
- 0.125g
- 1. OgA.M.\*
- 4. 0 g

o l のグリセロールでポリグリセロール化さ	
れたオレイルアルコール	5. 69gA.M.*
オレイン酸	3. 0 g
Akzo社から「エトミーン (Ethomeen) 012」	-
の商品名で販売されている、2m01のエチ	
レンオキシドを含有するオレイルアミン	7. 0 g
55%の活性物質を含有する、ジエチルアミ	
ノプロピルーラウリルアミノスクシナマート、	
ナトリウム塩	3. 0 g A .M .*
オレイルアルコール	5. 0 g
オレイン酸ジエタノールアミド	12.0g
プロピレングリコール	3. 5 g
ジプロピレングリコール	0.5g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	9. 0 g
エタノール	7. 0 g
35%の活性物質を含有する、メタ重亜硫酸	
ナトリウム水溶液	$0.455\mathrm{gA.M.*}$
酢酸アンモニウム	0.8g
酸化防止剤、金属イオン封鎖剤	適量
香料、防腐剤	適量
20%のNH3を含有するアンモニア水	10.0g

【0043】使用時に、この組成物を、同量の20容量の過酸化水素水(6重量%)と混合した。得られた組成物を、白髪を90%含むナチュラルなグレイの髪の束に30分間塗布した。ついで髪の束をすすぎ、通常のシャ

A.M.\*:活性物質

式 I (14) のカチオン性直接染料 式 (IV) のポリ第4級アンモニウム型の直 接付着ポリマー

9molのエチレンオキシドを含有するノニ

ルフェノール

2-アミノー2-メチルプロパノール

脱塩水

A.M.\*:活性物質

【0045】上述の組成物を、白髪を90%含むナチュラルなグレイの髪の束に30分間塗布した。ついで髪の

ンプーを用いて洗髪を行い、乾燥させた。髪は、強い赤色光沢を有する明るいブロンド色に染色された。 【0044】実施例2:以下の染色用組成物を調製し

0.09g

1. OgA.M.\*

8. 0 g

p Hを 9 にする量

全体を100gにする量

束をすすぎ、通常のシャンプーを用いて洗髪を行い、乾燥させた。髪は、強い銅色に染色された。

た: